

ADHESIVE, ITS PRODUCTION AND LAMINATE**Publication number:** JP11256130 (A)**Publication date:** 1999-09-21**Inventor(s):** NAKAMAE MASATO**Applicant(s):** KURARAY CO**Classification:****- international:** C08L29/04; C09J129/04; C09J175/04; C08L29/04; C08L29/00; C09J129/00; C09J175/04; C08L29/00; (IPC1-7): C08L29/04; C09J175/04; C09J129/04**- European:****Application number:** JP19980360894 19981218**Priority number(s):** JP19980360894 19981218; JP19970352566 19971222**Abstract of JP 11256130 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive having an excellent adhesive strength, especially an initial adhesive strength, a long pot life, and an excellent strength, when repeatedly boiled, and to provide a method for producing the adhesive, capable of producing the adhesive at a low energy cost and in good productivity, capable of highly stably producing a main agent and further capable of producing the main agent at a relatively low temperature. **SOLUTION:** This adhesive comprises (A) an aqueous emulsion, (B) a polyvinyl alcohol having a solubility of ≥ 50 wt.% after immersed in 40 deg.C water for 1 hr, having a surface tension of ≥ 45 mN/m in the state of a 1 wt.% aqueous solution and containing carboxyl groups in an amount of 0.2-5 mol.%, and (C) a polyhydric isocyanate compound. The method for producing the adhesive comprises adding the powder of the component B to the component A to prepare the main agent and subsequently adding the component C to the main agent.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256130

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

129/04

129/04

Z

// C 0 8 L 29/04

C 0 8 L 29/04

U

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360894

(22) 出願日 平成10年(1998)12月18日

(31) 優先権主張番号 特願平9-352566

(32) 優先日 平 9 (1997)12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 仲前 昌人

東京都中央区日本橋3丁目8番2号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 接着剤、その製法および積層体

(57) 【要約】

【課題】 接着強度、とくに初期接着強度に優れ、さらにポットライフの長い、かつ煮沸繰り返し強度に優れた接着剤を提供し、さらに主剤製造時の安定性が高く、しかも、比較的低温において主剤を製造することができ、エネルギーコストが安くかつ生産性の高い接着剤の製法を提供すること。

【解決手段】 (A) 水性エマルジョン、(B) 40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2~5モル%含有するポリビニルアルコールおよび (C) 多価イソシアネート系化合物からなる接着剤、(A) に (B) の粉末を添加して主剤を調製し、これに (C) を配合する接着剤の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水性エマルジョン、(B) 40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2～5モル%含有するポリビニルアルコールおよび(C)多価イソシアネート系化合物からなる接着剤。

【請求項 2】 (A) 水性エマルジョンと(B) 40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2～5モル%含有するポリビニルアルコール粉末を配合して主剤を調製し、これに(C)多価イソシアネート系化合物を配合することを特徴とする接着剤の製法。

【請求項 3】 (A) と(B) を配合して、60℃以下の条件下に主剤を調製する請求項 2記載の接着剤の製法。

【請求項 4】 (B) ポリビニルアルコール粉末が、粒度500μm以下のポリビニルアルコール粉末である請求項 2または3記載の接着剤の製法。

【請求項 5】 請求項 1～4のいずれかの項に記載の接着剤を用いて得られる積層体。

【請求項 6】 請求項 1～4のいずれかの項に記載の接着剤を用いて得られる木質系積層体。

【請求項 7】 請求項 1～4のいずれかの項に記載の接着剤を用いて得られる合板積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、接着剤およびその製法に関し、詳しくは、接着強度、とくに初期接着強度に優れ、かつポットライフの長い接着剤、および主剤製造時の安定性が高く、しかも、比較的低温において主剤を製造することができるためエネルギーコストが安くかつ生産性の高い接着剤の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水溶性高分子、水性エマルジョンおよびイソシアネート系化合物を主成分とする接着剤は、従来のアミノプラスト系接着剤とは異なりホルマリンの発生がなく、常温で比較的短時間圧縮するだけで、極めて高い接着強度および耐水性が得られることから、木材用、合板用、各種プラスチック用接着剤として賞用されている(例えば特開昭48-94739号公報、同50-69139号公報)。このような状況下で、近年、水性高分子およびイソシアネート系化合物からなる木材接着剤についてのJISも制定されている。また、近年、この種の接着剤は、接着剤からのホルマリンの発生が実質的にないことから、アミノ樹脂系接着剤よりも人体や環境に優しい接着剤として、特に合板製造用として注目されている。

【0003】 水溶性高分子、水性エマルジョンおよびイソシアネート系化合物からなる接着剤は、従来、水溶性

高分子であるポリビニルアルコールを加熱溶解して得た水溶液を水性エマルジョンに添加したものを主たる成分とする主剤に、架橋剤としてイソシアネート化合物を使用前に添加して使用されていた。ところが、生産ラインの拡充や生産規模の拡大が行われる中で、より効率よく主剤を製造する必要性が高まっている。そこで、比較的低温において主剤を製造することができれば、水溶性高分子を溶解して水溶液とするためのエネルギーコストが安くなり、かつ接着剤主剤の生産性が上がり、効率良く主剤を製造することが可能である。特に、水溶性高分子を水性エマルジョンに添加し、比較的低温で短時間に溶解することができれば、生産性、作業性が顕著に上がるだけではなく、接着剤を使用する場所、すなわち、オンサイトで容易に接着剤を配合できることからさらなるメリットが生じる。また、上記の従来の接着剤は、初期接着強度が充分満足すべきものではなく、さらに初期接着強度の改善が望まれているし、さらに操作性の点からポットライフの改善も望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の技術における課題を解決し、接着強度、とくに初期接着強度に優れ、さらにポットライフの長い、しかも煮沸繰り返し強度の優れた接着剤を提供し、さらに主剤製造時の安定性が高く、しかも、比較的低温において主剤を製造することができるためエネルギーコストが安くかつ生産性の高い接着剤の製法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、(A) 水性エマルジョン、(B) 40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2～5モル%含有するポリビニルアルコールおよび

(C) 多価イソシアネート系化合物からなる接着剤を提供することによって達成される。また上記目的は、

(A) 水性エマルジョンと(B) 40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2～5モル%含有するポリビニルアルコール粉末を配合して主剤を調製し、これに(C)多価イソシアネート系化合物を配合する接着剤の製法を提供することによって達成される。また、上記接着剤の製法は、(A) と(B) を配合して、60℃以下の条件下に主剤を調製することによってより好適に実施される。また、上記接着剤の製法は、(B) ポリビニルアルコール粉末として、粒度500μm以下のポリビニルアルコール粉末を使用することによってより好適に実施される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の接着剤を構成する(A) 水性エマルジョンは、分散剤として従来公知のアニオン

性、カチオン性、両性、非イオン性低分子界面活性剤や各種ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ等の水溶性高分子（保護コロイド）を単独あるいは二種以上含む水溶液中で、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体を乳化重合して得られる乳化重合型的水性エマルジョンやポリウレタンエマルジョンに代表されるポリマーの後乳化法により得られる水性エマルジョンが単独あるいは二種以上併用される。

【0007】本発明の接着剤を構成する乳化重合型水性エマルジョンの分散質を構成するエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、*P*-メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類、その他*N*-ビニルピロリドン等が挙げられ、またジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。これらの水性エマルジョンのうち、ブタジエンなどのジエン類を単量体単位として含有する重合体の水性エマル

ジョン、たとえばスチレン-ブタジエン系共重合体水性エマルジョン；（メタ）アクリル酸エステルを単量体単位として含有する重合体水性エマルジョン、たとえばメタアクリル酸エステル-アクリル酸エステル系共重合体水性エマルジョン；酢酸ビニルなどのビニルエステルを単量体単位として含有する重合体水性エマルジョン、たとえばエチレン-酢酸ビニル系共重合体水性エマルジョンが好適なものとしてあげられる。

【0008】本発明の接着剤を構成する（A）水性エマルジョンを得るための乳化重合を実施するにあたっては、水、上記の分散剤、および重合開始剤の存在下に、上記単量体を一時または連続的に添加して、加熱、攪拌するような通常の乳化重合法が実施しうるし、また、単量体を予め分散剤水溶液と混合乳化したものを連続的に添加する方法も実施し得る。重合開始剤としては、特に制限されるものではなく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルベンゼンパーオキシド等が単独あるいは重亜硫酸ナトリウム、酒石酸、*L*-アスコルビン酸、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、硫酸第一鉄等の還元剤と併用したレドックス系で用いられる。

【0009】本発明の接着剤を構成する（A）水性エマルジョンにおける分散剤の使用量としては、乳化重合型水性エマルジョンあるいは後乳化型水性エマルジョン共に特に制限はないが、通常単量体100重量部に対して0.2~50重量部、好ましくは0.5~20重量部である。分散剤が0.2重量部より少ない場合は、乳化安定性や重合安定性が低下し、50部を越える場合には接着剤配合における粘度安定性が低下することがある。

【0010】本発明の接着剤に用いられる（B）ポリビニルアルコール（PVA）は、40℃の水へ1時間浸漬後の溶解度が50重量%以上であり、PVAの1重量%水溶液の表面張力が45mN/m以上であり、かつカルボキシル基を0.2~5モル%含有するPVAであることが重要である。この要件を満足するPVAを使用することにより、後述する実施例から明らかなように、低温下で主剤を調製した場合でも、凝集の発生はないかまたは少なく、そのために低エネルギーで主剤を調製することができる。またこのようにして得た主剤の低温粘度安定性は優れている。さらにまたこの主剤に多価イソシアネートを配合して得た接着剤はとくに初期接着強度に優れ、さらに煮沸繰り返し接着強度にも優れ、さらに粘度の経時上昇が少なくポットライフが長い。好適な溶解度は60重量%以上、さらに好適には70重量%以上である。また好適な表面張力は50mN/m以上であり、さらに好適には50~70mN/mである。

【0011】溶解度が50重量%より小さいか、または

表面張力が45mN/mより小さいPVAを使用し、低温下に主剤を調製する場合は、後述する比較例から明らかなように凝集が発生したり、PVAの溶け残りがあつたり、また常態接着力。煮沸繰返し接着力が十分でなかったりする。このような溶解度を有するPVAは、PVAのけん化度、重合度、粒度、カルボキシル基含有量を適宜選択することによって得られ、また上記のような表面張力を有するPVAは、けん化度、重合度を適宜選択することによって得られる。このように上記溶解度および表面張力を有するPVAは上記の種々の要因によって得られるが、けん化度については50モル%以上、好適には70モル%以上、さらに好適には80~96モル%の範囲から、重合度については100~8000、好適には400~4000の範囲から選ばれる。

【0012】このような条件を満足するPVAとしては、たとえば、重合度1700タイプのPVAの場合は、けん化度85モル%以上で、粒度500以下のPVAが好適なものとして例示される。ここで、溶解度とは、40℃の水にPVAを10重量%となるように添加し、1時間攪拌した後、200メッシュ金網での濾過残さ率により算出した濾過率(重量%)を示す。また、表面張力とは、1重量%のPVA水溶液(20℃)を「ウィルヘルミ型表面張力計」で測定した値{mN(ミリニュートン)/m(メートル)}を示す。

【0013】本発明の接着剤を構成する(B)PVAは、カルボキシル基を分子内に0.2~5モル%有することが重要であり、このようなカルボキシル基を有するPVAを使用することにより、接着剤のポットライフを長くすることができ、そのために接着剤の操作性が優れたものとなる。このカルボキシル基変性PVAは様々な方法により得ることができるが、通常は、酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体を、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸と共重合した後、けん化したもの(ランダム共重合体)か、末端にチオール基を有するPVA系重合体の存在下、上記エチレン性不飽和カルボン酸をラジカル重合したもの(ブロック共重合体)、さらにはPVA系重合体に後反応でカルボキシル基を導入したもの(例えばアクリル酸等のマイケル付加物)が好適に用いられる。また、カルボキシル基としてはその一部または全部がナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩基となってもよい。カルボキシル基の含有量は好ましくは0.3~5モル%であり、さらに好ましくは0.5~5モル%である。なお、上記のビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル以外に、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどを用いることも可能である。

【0014】本発明の接着剤を構成する(B)カルボキシル基変性PVAは、本発明の効果を損なわない範囲

で、他のエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合し、それを鹸化することによって得られる末端変性PVAも用いることができる。

【0015】本発明の接着剤は、上記(A)水性エマルジョンおよび(B)カルボキシル基を分子内に0.2~20モル%含有するポリビニルアルコールを主剤とし、これに(C)多価イソシアネート化合物を含む構成からなる。ここで(C)多価イソシアネート化合物は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであり、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)；水素化TDI；トリメチロールプロパン-TDIアダクト(例えばバイエル社製、商品名：DesmodurL)；トリフェニルメタントリイソシアネート；メチレンビスジフェニルイソシアネート(MDI)；水素化MDI；重合MDI；ヘキサメチレンジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート；4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等があげられる。その他、ポリオールに過剰のポリイソシアネートで予めポリマー化した末端基がイソシアネート基を持つプレポリマーを用いてもよい。また、(C)多価イソシアネート化合物はそのまま主剤に配合しても良いが、イソシアネートと実質的に反応しない各種溶剤、例えば、ジブチルフタレートやトルエン等で希釈して配合しても良い。この(C)多価イソシアネート化合物を配合することにより、優れた接着強度および煮沸繰返し強度が付与される。

【0016】本発明の接着剤においては、(A)水性エマルジョンと(B)カルボキシル基を分子内に0.2~5モル%含有するPVAの配合割合は、固形分重量比で(A)/(B)=99.5/0.5~50/50が通常好ましい範囲として採用される。また、(C)多価イソシアネート化合物の配合割合は、固形分重量比で{(A)+(B)}/(C)=100/0.5~100/100の範囲であることが好ましく、100/1~100/80の範囲がより好ましい。多価イソシアネート化合物がこの範囲より少ない場合、接着強度、煮沸繰返し強度が低くなり、また、この範囲を越えて多くなる

と、多価イソシアネート配合後のポットライフが短くなり実用的ではないという問題がある。

【0017】また、本発明の接着剤中には、必要に応じて、でんぷん、変性でんぷん、酸化でんぷん、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、無水マレイン酸-イソブテン共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体等の水溶性高分子化合物や尿素-ホルマリン樹脂、尿素-メラミン-ホルマリン樹脂、フェノール-ホルマリン樹脂等、一般に接着剤として使用されている熱硬化性樹脂もそれぞれ適宜使用することができる。さらに、本発明の接着剤には、クレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、木粉等の充填剤、小麦粉等の増量剤、酸化チタン等の顔料あるいはその他、防腐剤、防錆剤等の各種添加剤を必要に応じて適宜添加することができる。

【0018】さらに、本発明は、(A) 水性エマルジョンに (B) カルボキシル基を分子内に 0.2~5 モル% 含有する PVA 粉末を添加して主剤を調製し、それに (C) 多価イソシアネートを配合する接着剤の製法をも提供する。本発明の製法によれば、特に主剤製造時の安定性が高く、しかも、比較的低温において主剤を製造することができるためエネルギーコストが安くかつ生産性の高い接着剤を得ることができ、さらに得られる接着剤は接着強度、とくに初期接着強度に優れている。

【0019】本発明の製法においては、カルボキシル基変性 PVA 粉末を、60℃以下の条件下に (A) 水性エマルジョンに添加して主剤を調製することが好適である。さらに好ましくは 50℃以下であり、最適には 45℃以下である。好適な温度の下限値は 5℃以上、さらに好ましくは 10℃以上である。さらに、該 PVA を添加する場合に、膨潤 PVA 粒子同士が凝集するいわゆるマモコ状態となり溶解性が低下する恐れがある場合は、例えば、PVA に炭酸カルシウム等の無機物をあらかじめ配合したものを添加する等の手法も好ましく用いられる。

【0020】また、本発明の (B) PVA 粉末として、粒度 500 μm 以下の粉末を用い、これを (A) 水性エマルジョンに配合して主剤を調製することが、本発明の目的を達成する上で最良である。その PVA 粒度が 300 μm 以下であることが好適であり、さらに好適には 200 μm 以下、最適には 100 μm 以下である。また粒度の下限値としては 40 μm 以上、さらには 50 μm 以上が好適である。このような粒度を有する PVA 粉末を使用することにより、低エネルギーコストで主剤を調製することができ、また高性能の接着剤を得ることができる。このような PVA 粉末を得る方法は特に制限はないが、例えば、鹸化後に各種湿式あるいは乾式粉碎機を用いて強制粉碎したものや工程上自然発生した微粉を物理的にふるい分けしたものが通常用いられる。その際の P

V A 粉末の乾燥条件は特に制限はないが、PVA 粉末の溶解速度等の観点から好ましくは 80℃以下、さらに好ましくは 50℃以下である。なお、ここで、粒度は平均粒子径であり、JIS 篩によって測定した各分画毎の重量の積算値が 50% となる点の粒径 (メディアン径) として表わしたものである。

【0021】本発明の接着剤は、各種の被着体の接着に使用され、各種積層体を得ることができる。被着体としては、木材、合板、紙、繊維、各種プラスチック等が挙げられ、積層体としては木質積層体、合板積層体が好適なものとして挙げられる。塗布量は各種の状況に応じて適宜選定すればよい。塗布方法としては、ハケによる塗工、ロールによる塗工などが挙げられる。接着剤を塗布した後の乾燥は、室温から 200℃での加熱乾燥でも良いが、本発明の接着剤は室温乾燥する場合であっても十分な接着力が発現する。

【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例および比較例中、「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準を示すものとする。

【0023】実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン (OM-420 0、固形分 55%、クラレ製) に PVA 粉末 (1) (重合度 1700、鹸化度 95 モル%、無水マレイン酸 2 モル% 変性、粒度 300 μm、溶解度 90 重量%、表面張力 60 mN/m) をエマルジョン固形分 100 重量部あたり 5 部添加し、40℃で 1 時間攪拌して主剤を調製した。主剤固形分 100 重量部に、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (日本ポリウレタン社製、商品名: ミリオネート MR-100) を 15 部添加し接着剤を調製した。これを用いて、以下の条件により試験を行った。結果を表 1~3 に示す。

【0024】〔試験条件〕

1. 主剤の低温粘度安定性: 主剤を 5℃で、7 日間放置した後、外観を観察した。

○: 外観上変化なし

×: ゲル化

2. 主剤の状態:

・目視観察: 主剤をガラス板状に薄く塗りつけた状態を観察した

○: 凝集物なし

×: 凝集物多い

3. 接着試験

上記接着剤を用いて、以下の条件で接着試験を行った。

被着材: カバ/カバ (マサ目) 含水量 8%

塗布量: 250 g/m² (両面塗布)

堆積時間: 1 分

圧縮条件: 20℃, 24 時間, 圧力 10 kg/cm²

(常態強度、煮沸繰返し試験片のみ)

J I S K-6852による圧縮剪断接着強度を測定
 常態強度：20℃、7日間養生後そのままの状態で測定

煮沸繰返し：20℃で7日間養生後、試験片を煮沸水中に4時間浸漬した後、60℃の空气中で20時間乾燥し、更に煮沸水中に4時間浸漬してから、室温の水中に冷めるまで浸し、濡れたままの状態です試験に供した。

初期接着強度：はり合せ後、20℃で10kg/cm²の圧力で10分間圧縮し、直ちに測定した。

4. 粘度変化率：40℃。2時間放置後の粘度上昇率
 粘度上昇率の小さい方がポットライフが長く、接着剤の操作性が良好であることを示す。

【0025】実施例2

攪拌機、窒素吹き込み口、温度計を備えたガラス製重合容器に、末端にメルカプト基を有するPVA（重合度500、鹼化度88.2mol%、メルカプト基含量4.5×10⁻⁵mol/g-PVA）5部とイオン交換水100部を入れ加熱溶解した。それを冷却後、硫酸でpHを3.0とした後、窒素バブリングを行いながら70℃に昇温した。攪拌を150rpmとし、メタクリル酸メチル10部とアクリル酸n-ブチル10部を添加し、さらに、1%過硫酸カリウム水溶液10部を添加し重合を開始した。重合開始1時間後に、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル38部、メタクリル酸ヒドロキシエチル2部を2時間にわたって均一に滴下した。滴下終了後、温度を80℃にし、1時間放置した。固形分濃度48.5%のメタクリル酸メチル-アクリル酸n-ブチル-メタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体エマルジョン（アクリルEm）が得られた。このエマルジョンに対してPVA粉末（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり5部添加し40℃で1時間攪拌して主剤を調製した。主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0026】実施例3

スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン（DL-612、固形分濃度50%、旭化成製）に、PVA（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり5部添加し40℃で1時間攪拌して主剤を調製した。主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0027】実施例4

実施例3において、PVA粉末（1）の代わりにPVA粉末（2）（重合度550、鹼化度62mol%、イタコン酸3mol%変性、粒度350μm、溶解度95重量

%、表面張力51mN/m）を用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0028】実施例5

実施例3において、PVA粉末（1）の代わりにエマルジョン固形分100重量部あたりPVA粉末（1）2.5部とPVA粉末（3）（重合度1800、鹼化度88mol%、イタコン酸1mol%変性、粒度300μm、溶解度95重量%、表面張力55mN/m）2.5部を用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し、接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0029】実施例6

実施例3において、PVA粉末（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり10部用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0030】実施例7

実施例3において、PVA粉末（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり1部用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0031】実施例8

実施例3において、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を3部を用いる以外は実施例3と同様に接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0032】実施例9

実施例3において、PVA粉末（1）に炭酸カルシウムを5重量%あらかじめ配合したものを添加する以外は実施例3と同様にした。結果を表1～3に示す。

【0033】比較例1

実施例3において、PVA粉末（4）（重合度1700、鹼化度70mol%、無変性、粒度600μm、溶解度99重量%、表面張力42mN/m）をエマルジョン固形分100重量部あたり5部用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメ

チレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0034】比較例2

実施例3において、PVA粉末（5）（重合度1700、鹸化度95モル%、無変性、粒度600 μ m、溶解度45重量%、表面張力55mN/m）をエマルジョン固形分100重量部あたり5部用いる以外は実施例3と同様に主剤を調製し、主剤固形分100重量部にポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR-100）を15部添加し接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0035】比較例3

実施例3において、PVA粉末（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり5重量部添加する代わりに、PVA粉末（1）を95℃の水に入れ、1時間攪拌して得*

*たPVA水溶液（濃度10%）をエマルジョン固形分100重量部あたりPVA固形分で5重量部になるように添加し、以下実施例3と同様にして接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0036】比較例4

実施例3において、PVA粉末（1）をエマルジョン固形分100重量部あたり5重量部添加する代わりに、PVA粉末（6）（重合度1700、けん化度98モル%、粒度600 μ m、溶解度21重量%、表面張力60mN/m）を95℃の水に入れ、1時間攪拌して得たPVA水溶液（濃度10%）をエマルジョン固形分100重量部あたりPVA固形分で5重量部になるように添加し、以下実施例3と同様にして接着剤を調製した。これを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0037】

【表1】

	主剤			多価イソシアネート系化合物
	エマルジョン	PVA粉末 (対エマルジョン固形分100部)		ミリオネートMR-100 (対主剤100部)
実施例1	OM-4200	PVA(1) 5部		15部
2	アクリルEm	PVA(1) 5部		15部
3	DL-612	PVA(1) 5部		15部
4	DL-612	PVA(2) 6部		15部
5	DL-612	PVA(1) 2.5部 PVA(3) 2.5部		15部
6	DL-612	PVA(1) 10部		15部
7	DL-612	PVA(1) 1部		15部
8	DL-612	PVA(1) 5部		3部
9	DL-612	PVA(1) 5部 *		15部
比較例1	DL-612	PVA(4) 5部		15部
2	DL-612	PVA(5) 5部		15部
3	DL-612	PVA(1)水溶液 5部(固形分)		15部
4	DL-612	PVA(6)水溶液 5部(固形分)		15部

* 炭酸カルシウム5重量%をあらかじめ配合

OM-4200 : エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン (固形分55%)

DL-612 : スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン (固形分50%)

アクリルEm : メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体エマルジョン (固形分48.5%)

【0038】

【表2】

	カルボキシ ル基 (モル%)	けん化度 (モル%)	重合度	粒度 (μm)	溶解度 (%)	表面張力 (mN/m)
PVA粉末(1)	無水マレイン酸 2	95	1700	300	90	60
PVA粉末(2)	イタコン酸 3	62	550	350	95	51
PVA粉末(3)	イタコン酸 1	88	1800	300	95	55
PVA粉末(4)	—	70	1700	600	99	42
PVA粉末(5)	—	95	1700	600	45	55
PVA粉末(6)	—	98	1700	600	21	60

【0039】

* * 【表3】

	主剤		接着剤			
	主剤の低 温粘度安 定性(5℃ 、7日間放 置)	主剤の状 態(ガラス 板上に薄 く塗りつ けた時の 状態)	初期接着 強度 (kg/cm^2)	常態接着 強度 (kg/cm^2)	煮沸繰り 返し強度 (kg/cm^2)	接着剤の 粘度変化 率 (倍)
実施例1	○	○	28	200	110	1.8
2	○	○	28	195	110	1.9
3	○	○	30	200	110	1.8
4	○	○	32	190	100	1.8
5	○	○	30	205	95	1.9
6	○	○	29	200	100	1.8
7	○	○	28	195	100	1.8
8	○	○	30	180	85	1.9
9	○	○	31	200	105	1.9
比較例1	○	×	14	180	85	6.0
2	○	×	15	160	60	2.1
3	○	○	18	170	90	2.1
4	×	○	13	170	95	2.1

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、接着強度、とくに初期接着強度に優れ、さらにポットライフが長く、かつ煮沸接着強度に優れた接着剤を提供することができ、さらに主剤製造時の安定性が高く、しかも、比較的低温において主剤を製造することができるためエネルギーコストが

安くかつ生産性の高い接着剤の製法を提供することができ。したがって、本発明の接着剤は、各種の被着体を接着する場合に適用できるが、特に木材用、合板用接着剤に好適に使用できる。また、木材同士の接着の他、木材と紙、繊維製品類、無機質板、各種プラスチック等との接着にも使用可能である。